

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 25 日 (25.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/79304 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 4/60, 210/00, 212/00 彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP]. 谷 德行 (TANI, Noriyuki) [JP/JP]. 石原伸英 (ISHIHARA, Nobuhide) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03160
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-112208 2000 年 4 月 13 日 (13.04.2000) JP
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 清
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING  $\alpha$ -OLEFIN/AROMATIC VINYL COPOLYMER

(54) 発明の名称:  $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for efficiently producing an  $\alpha$ -olefin/aromatic vinyl copolymer of high quality. The process for producing an  $\alpha$ -olefin/aromatic vinyl copolymer comprises copolymerizing an  $\alpha$ -olefin with an aromatic vinyl compound with the aid of a catalyst comprising (A) a transition metal compound and (B) a promoter, wherein the ingredient (A) is a transition metal compound having two bridging groups, at least one of which consists of a carbon-carbon bond only.

(57) 要約:

高品質の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を生産性よく製造する方法を提供する。(A) 遷移金属化合物と (B) 助触媒からなる触媒を用いて $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を製造する方法において、(A) 成分として、2つの架橋基を持ち、その架橋基のうちの少なくとも1つが炭素-炭素結合のみからなる架橋基である遷移金属化合物を用いて、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合を行う $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明 細 書

 $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法技術分野

本発明は、 $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、品質のよい $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を生産性よく製造する方法に関する。

背景技術

従来、エチレン-スチレン共重合体などの $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造には、チーグラー・ナッタ触媒により共重合を行う方法が検討されてきたが、共重合活性が充分でなく、ホモポリマーの混入量が多くなるという問題があった。

このような課題を解決するため、例えば、特開平3-25007号公報、特開平6-49132号公報、特開平7-278230号公報、特開平8-269134号公報、特開平9-40709号公報、特開平9-183809号公報、特開平9-302014号公報、特開平9-309925号公報、特許第2684154号公報などにおいて、 $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造に用いる触媒として、(A)メタロセン骨格を有する遷移金属化合物と、(B)助触媒成分のアルミノキサンや硼素化合物とからなる共重合触媒を用いる方法が提案されている。

しかしながら、これら触媒を用いて十分に高い共重合活性を得るためには、アルミノキサンなどの助触媒成分を多量に用いる必要がある。したがって、これら共重合体を製造する際の触媒コストが高くなり、また、得られる共重合体中に多量の触媒残渣が残存して共重合体の着色や発泡を招く要因になるほか、成形品に

ゲルやフィッシュアイが発生する要因になるという問題がある。このような状況から、さらなる触媒活性の向上により触媒コストを低減させて生産性を高め、しかも製品の品質を向上させることが要望されている。

### 発明の開示

本発明は、 $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造に用いる触媒の共重合活性を向上させて、品質のよい $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を生産性よく製造する方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造を有する遷移金属化合物と助触媒成分との組合せからなる触媒が、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合活性に優れることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1)  $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物を (A) 遷移金属化合物成分と (B) 助触媒成分からなる共重合触媒の存在下に共重合させる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法において、(A) 成分の遷移金属化合物として、2つの架橋基を持つメタロセン骨格を有し、かつ該架橋基の少なくとも1つは架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である遷移金属化合物を用いる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

(2)  $\alpha$ -オレフィン、芳香族ビニル化合物、環状オレフィンおよび/またはジエンを (A) 遷移金属化合物成分と (B) 助触媒成分からなる共重合触媒の存在下に共重合させる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法において、(A) 成分の遷移金属化合物として、2つの架橋基を持つメタロセン骨格を有し、かつ該架橋基の少なくとも1つは架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である遷移金属化合物を用いる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

(3) メタロセン骨格の2つの架橋基が、互いに異なる架橋基である前記(1)または(2)に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

(4) さらに、触媒成分として(C)アルキル化剤を添加してなる共重合触媒を用いる、前記(1)～(3)のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

(5) さらに、連鎖移動剤の存在下に共重合させる、前記(1)～(4)のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

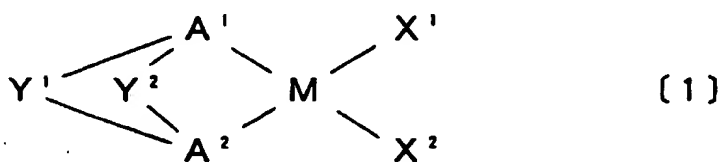
(6) 芳香族ビニル化合物がスチレンである、前記(1)～(5)のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィンスチレン系共重合体の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物を(A)遷移金属化合物成分と(B)助触媒成分からなる共重合触媒の存在下に共重合させて $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を製造する方法において、(A)成分の遷移金属化合物として、2つの架橋基を持つメタロセン骨格を有し、かつ該架橋基の少なくとも1つは架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である化学構造を有する遷移金属化合物を用いる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法である。

前記メタロセン骨格の2つの架橋基は、互いに異なる架橋基であると好ましい。

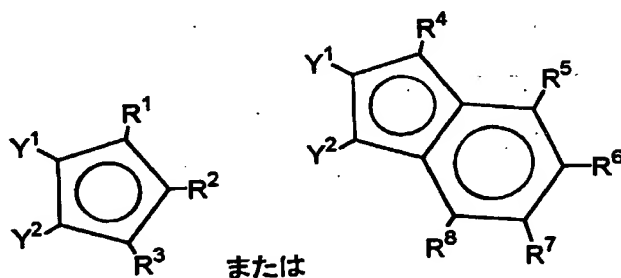
ここで、本発明における(A)成分の遷移金属化合物は、下記一般式〔1〕、



〔式〔１〕中、 $A^1$ 、 $A^2$ は、各々独立にシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基または置換インデニル基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシリレン基またはゲルマニウム含有基を示し、このうち少なくとも１つは置換もしくは無置換のアルキレン基であり、 $M$ はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、 $X^1$ 、 $X^2$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ケイ素含有基またはイオウ含有基を示す。〕で表される。

以下、上記一般式〔１〕について詳細に説明する。

(１)  $A^1$ 及び $A^2$ は、



で表される構造を有しており、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示し、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基が好ましい。この炭化水素基は一価の基として結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合にはその２個が互いに結合してシクロペンタジエニル基、インデニル基の一部とともに環構造を形成していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基などが挙げられる。ケイ素含有炭化水素基としては、炭素数１～２０のものが好ましく、特に炭素数１～１２のものが好ましい。具体的には、トリメ

チルシリル基、トリメチルシリルメチル基などが挙げられる。

(2)  $Y^1$  及び  $Y^2$  におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。置換アルキレン基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基などが挙げられ、置換基間で環を形成していてもよく、例えば、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキサンジイル基、テトラメチルエチレン基、フェニルメチルメチレン基、フルオレン-9, 9-ジイル基などが挙げられる。シリレン基としては、例えば、シリレン基、ジシリレン基等が挙げられる。置換シリレン基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基などが挙げられ、置換基間で結合していてもよく、例えば、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、1-シラシクロヘキサン-1, 1-ジイル基、9-シラフルオレン-9, 9-ジイル基等が挙げられる。

(3)  $X^1$  及び  $X^2$  配位子としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリールアルキル基またはアルコキシ基が好ましい。また、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ケイ素含有基、イオウ含有基は、炭素数1~20のものが好ましく、特に炭素数1~12のものが好ましい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基等が挙げられる。アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 6-ジメチルベ

ンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等があげられる。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジフェニルフェノキシ基等があげられる。ケイ素含有基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基、トリス(トリメチルシリル)メチル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、フェニルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリルメチル基等が挙げられる。イオウ含有基としては、例えば、メチルチオキシ基、エチルチオキシ基、フェニルチオキシ基等が挙げられる。

そして、この一般式〔1〕で表される遷移金属化合物においては、式中の $Y^1$ と $Y^2$ のうち少なくとも1つの架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である化学構造を有していることが特に重要であり、このような化学構造を有するチタニウム化合物の具体的な例を挙げれば、例えば、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムビス(トリメチルシリル)、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムビス(トリメチルシリルメチル)、(イソプロピリデン)(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムビス(トリフルオロメタンスルホネート)、(イソプロピ

リデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロ  
 リド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル  
 ) チタニウムクロリドヒドリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビ  
 ス (シクロペンタジエニル) チタニウムクロリドメトキシド、(1, 1' -イソ  
 プロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (4-メチルシクロペンタ  
 ジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2'  
 -ジメチルシリレン) ビス (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウ  
 ムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン  
 ) ビス (3, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド  
 、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (3,  
 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -イソ  
 プロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジエチルシクロ  
 ペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2  
 , 2' -ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジイソプロピルシクロペンタジエニ  
 ル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメ  
 チルシリレン) ビス (3, 4-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウ  
 ムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン  
 ) ビス (3, 4-ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジク  
 ロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス  
 (3, 4-ジフェニルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'  
 -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジベン  
 ジルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(2, 2' -イソプロピリ  
 デン) (1, 1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) チタニウムジクロリ  
 ド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (イ  
 ンデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2' -イソプロピリデン) (1, 1'  
 -ジメチルシリレン) ビス (テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、

(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-tert-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-ベンジルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (6-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニル-7-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (6, 7-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (

2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-フェニルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジイソブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド、(エチレン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(2, 2'-エチレン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル)

チタニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) チタニウムジクロリド、ビス(イソプロピリデン) ビス(シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン(イソプロピリデン) ビス(シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ビス(エチレン) ビス(シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(イソプロピリデン) (ジメチルゲルミレン) ビス(シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(インデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(3-ノルマルブチルインデニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリドなどが挙げられる。

また、ジルコニウム化合物としては、例えば、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメトキシド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェノキシド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリメチルシリル)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリメチルシリルメチル)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホネート)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジヒドリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス(シク

ロペンタジエン) ジルコニウムクロリドヒドリド、(イソプロピリデン) (ジ  
 メチルシリレン) ビス (シクロペンタジエン) ジルコニウムクロリドメトキシ  
 ド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (4  
 -メチルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプ  
 ロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 5-ジメチルシクロペ  
 ンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2  
 , 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエン  
 ) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジ  
 メチルシリレン) ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエン) ジルコニウム  
 ジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン)  
 ビス (3, 4-ジエチルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1  
 , 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジ  
 イソプロピルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イ  
 ソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジ-n-ブチ  
 ルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリ  
 デン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジ-tert-ブチルシ  
 クロペンタジエン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン  
 ) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジフェニルシクロペンタジエ  
 ン) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-  
 ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジベンジルシクロペンタジエン) ジルコニ  
 ウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレ  
 ン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデ  
 ン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (テ  
 トラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデ  
 ン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウ

ムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3-ベンジルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(3, 4, 7-トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(5-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(6-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(4-フェニル-7-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(6, 7-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3

, 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-  
 -イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペ  
 ンタジエニル) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレ  
 ン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2,  
 2'-ジメチルシリレン) (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3  
 ', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'  
 -イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-フェニルシクロ  
 ペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
 ジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン)  
 (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジル  
 コニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2-2'-ジメチルシ  
 リレン) (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジイソブチルシクロペンタジ  
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'  
 -ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'  
 -ジフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イ  
 ソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペ  
 ンタジエニル) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレ  
 ン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシク  
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン)  
 (1, 1'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジル  
 コニウムジクロリド、(エチレン) (ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジ  
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(2, 2'-エチレン) (1, 1'-ジメチ  
 ルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレ

ン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (イソプロピリデン) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (イソプロピリデン) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (エチレン) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(イソプロピリデン) (ジメチルゲルミレン) ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (3-ノルマルブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに、ハフニウム化合物としては、例えば、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジベンジル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジフェニル、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメトキシド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジフェノキシド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムビス (トリメチルシリル)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムビス (トリメチルシリルメチル)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムビス (トリフルオロメタンスルホネート)、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジヒドリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムクロリドヒドリド、(イソプロピリデン) (ジメチルシリレン) ビス (

シクロペンタジエニル) ハフニウムクロリドメトキシド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (4-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジフェニルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4-ジベンジルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-イソプロピルインデニル) ハフニウムジクロ

リド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-tert-ブチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-ベンジルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3, 4, 7-トリメチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (6-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニル-7-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (6, 7-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル)

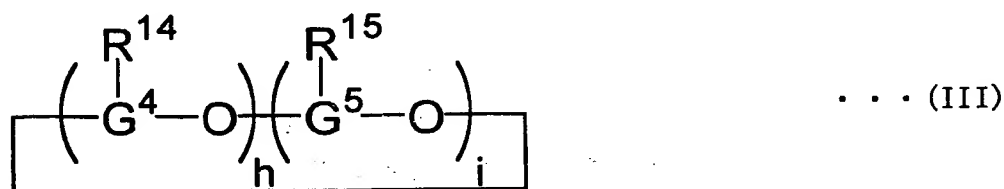
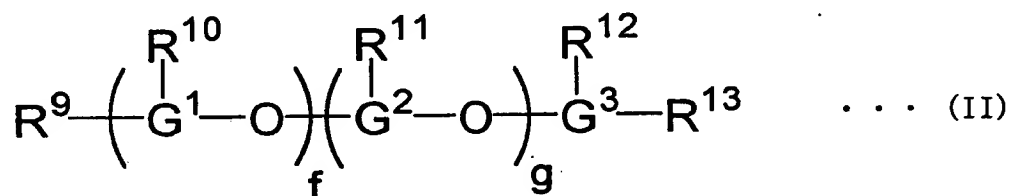
) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-メチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (4-フェニルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (3', 4'-ジイソブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジイソプロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジフェニルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジクロリド、  
 (エチレン) (ジメチルシリレン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 (2, 2'-エチレン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、  
 (1, 2'-エチレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド、  
 ビス (イソプロピリデン) ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、  
 エチレン (イソプロピリデン) ビス

(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス(エチレン) ビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(イソプロピリデン) (ジメチルゲルミレン) ビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(3-ノルマルブチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

また、上記の塩化物における塩素原子を、臭素原子や沃素原子で置換したこれらの臭化物や沃化物であってもよい。そして、これら遷移金属化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

本発明における(B)成分の助触媒としては、(b-1) 含酸素有機金属化合物、(b-2) 前記(A) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(b-3) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いることができる。

(b-1) 含酸素有機金属化合物としては、下記一般式(II) または一般式(I II)



[式中、 $R^9 \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基を示し、 $G^1 \sim G^5$ は、それぞれ独立に、周期律表13族金属元素を示す。またf～iは、そ

れぞれ 0 ～ 50 の数であり、かつ  $(f + g)$  と  $(h + i)$  は共に 1 以上である。  
 ) で表される化合物が好適に用いられる。

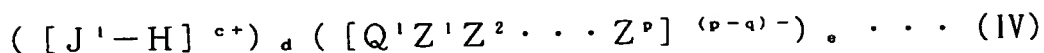
前記  $R^9 \sim R^{15}$  の炭素数 1 ～ 8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、  
 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、tert-ブ  
 チル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチ  
 ル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル  
 基、 $n$ -ヘプチル基、イソヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基  
 、 $n$ -オクチル基、イソオクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基等  
 が挙げられる。 $G^1 \sim G^5$  の周期律表 13 族金属元素としては、ホウ素、アルミニ  
 ウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられ、ホウ素とアルミニウムが特  
 に好適に用いられる。また  $f \sim i$  の値としては 1 ～ 20、特に 1 ～ 5 の範囲であ  
 るものが好ましい。

これらの一般式 (II) または (III) で表される酸素含有化合物としては、例え  
 ば、テトラメチルジアルモキサン、テトライソブチルジアルモキサン、メチルア  
 ルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサ  
 ン等のアルモキサン類、トリメチルボロキシン、メチルボロキサン等のボロキサ  
 ン類が挙げられ、好ましくはアルモキサン類であり、特にメチルアルモキサンや  
 イソブチルアルモキサンが好適に用いられる。

また、これらのアルモキサン類は、アルコール類で変成していても良い。変成  
 に用いられるアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパ  
 ノール、ブタノール、トリフェニルメタノール、2, 6-ジメチルフェノール、  
 2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 6-ジイソプロピルフェノール、2,  
 6-ジイソプロピル-4-メチルフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-  
 トリフルオロメチルフェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノー  
 ル、1, 4-ブタンジオール、カテコール、トリメチルシラノール、トリフェニ  
 ルシラノール等が挙げられる。

(b-2) 前記(A)遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物、またはルイス酸が好適に用いられる。

この配位錯化合物としては、下記一般式(IV)または(V)



[式中、 $J^1$ はルイス塩基、 $J^2$ は、後述の $Q^3$ 、 $R^{16}R^{17}Q^4$ または $R^{18}$ 、Cであり、 $Q^1$ および $Q^2$ は、それぞれ周期律表の第5～15族から選ばれる金属、 $Q^3$ は周期律表の第1族および第8～12族から選ばれる金属、 $Q^4$ は周期律表の第8～10族から選ばれる金属、 $Z^1 \sim Z^p$ は、それぞれ独立に、水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 $R^{16}$ および $R^{17}$ は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基を示し、 $R^{18}$ はアルキル基を示す。 $q$ は $Q^1$ 、 $Q^2$ の原子価で1～7の整数、 $p$ は2～8の整数、 $c$ は $[J^1-H]$ 、 $[J^2]$ のイオン価数で1～7の整数、 $d$ は1以上の整数であり、 $e$ は式 $[c \times d / (p - q)]$ により算出される値である。]で表される化合物が好適に用いられる。

上記一般式(IV)、(V)における $Q^1$ および $Q^2$ が示す金属としては、例えば、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、りん、ヒ素、アンチモンが好ましく、 $Q^3$ が示す金属としては、銀、銅、ナトリウム、リチウムが好ましく、 $Q^4$ が表す金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが好適である。

$Z^1 \sim Z^p$ において、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましく、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基等が好ましい。また、炭素数1～2

0のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が好ましく、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基としては、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2、6-ジメチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基、2、4-ジメチルフェニル基、2、3-ジメチルフェニル基等が好ましい。さらにハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素原子が好ましく、有機メタロイド基としては、ペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニルホウ素基などが好ましい。

また、 $R^{16}$ および $R^{17}$ が表す置換シクロペンタジエニル基としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが好ましい。

前記複数の基が金属に結合したアニオンとしては、例えば、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6HF_4)_4^-$ 、 $B(C_6H_2F_3)_4^-$ 、 $B(C_6H_3F_2)_4^-$ 、 $B(C_6H_4F)_4^-$ 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $FB(C_6F_5)_3^-$ 、 $FB(C_{10}F_7)_3^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $P(C_6F_5)_6^-$ 、 $Al(C_6F_5)_4^-$ 、 $Al(C_6HF_4)_4^-$ 、 $FAl(C_6F_5)_3^-$ 、 $FAl(C_{10}F_7)_3^-$ などが挙げられる。

前記複数の基が金属に結合したカチオンとしては、 $(C_5H_5)_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)C_5H_4]_2Fe^+$ 、 $[[CH_3]_3C]C_5H_4]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_2C_5H_3]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_3C_5H_2]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_4C_5H]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Fe^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ などが挙げられる。また、この他のカチオンとして、ピリジニウム、2，4-ジニトロ-N，N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、*p*-ニトロアニリニウム、2，5-ジクロロアニリニウム、*p*-ニトロ-N，N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N，N

ージメチルアニリニウム、 $N,N$ -ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$ 、 $C_2H_5PH_3^+$ 、 $C_3H_7PH_3^+$ 、 $(CH_3)_2PH_2^+$ 、 $(C_2H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_3H_7)_2PH_2^+$ 、 $(CH_3)_3PH^+$ 、 $(C_2H_5)_3PH^+$ 、 $(C_3H_7)_3PH^+$ 、 $(CF_3)_3PH^+$ 、 $(CH_3)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_4P^+$ 、 $(C_3H_7)_4P^+$ 等のアルキルホスホニウムイオン、および $C_6H_5PH_3^+$ 、 $(C_6H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_6H_5)_3PH^+$ 、 $(C_6H_5)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(CH_3)(C_6H_5)PH_2^+$ 、 $(CH_3)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2P^+$ などのアリールホスホニウムイオンなどが挙げられる。

前記一般式(IV)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸 $N,N$ -ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。

前記一般式(V)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸シアノフェロセニウム、テトラフェニルホウ酸銀、テト

ラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリチル、ヘキサフルオロヒ素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀などが挙げられる。

さらに、前記ルイス酸としては、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $B(C_6HF_4)_3$ 、 $B(C_6H_2F_3)_3$ 、 $B(C_6H_3F_2)_3$ 、 $B(C_6H_4F)_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 $BF_3$ 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_3$ 、 $B(C_{10}F_7)_3$ 、 $FB(C_6F_5)_2$ 、 $PF_5$ 、 $P(C_6F_5)_5$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6HF_4)_3$ 、 $Al(C_{10}F_7)_3$ など挙げられる。

(b-3) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物としては、以下に示すものが用いられる。

本発明において、粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。粘土および粘土鉱物は、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。

粘土および粘土鉱物としては、モンモリロナイト含量が低くベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土、繊維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン、イモゴライト等が挙げられる。

本発明において、イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。例えば、粘土鉱物として、フィロケイ酸やフィロケイ酸塩などのフィロケイ酸類が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲

母族に属するイライト、セリサイト、スメクタイト族と雲母族との混合層鉱物または雲母族とバーミキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。また、合成品として、フッ素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。その他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ および $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられる。これらイオン交換性層状化合物には、例えば、六方最密パッキング型、アンチモン型、塩化カドミウム型、沃化カドミウム型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられる。

上記した(b-3)成分のうち、これら粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物のうち、特に好ましいのは、粘土鉱物であるカオリン鉱物、蛇紋石およびその類縁鉱物、パイロフィライト、タルク、雲母粘土鉱物、緑泥岩、バーミキュライト、スメクタイト、混合層鉱物、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、ナクライト等である。さらに好ましくは、スメクタイトであり、その中でもモンモリロナイト種、サポナイト種、又はヘクトライト種を好適に用いることができる。

そして、これら粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を本発明で用いる(B)成分の助触媒に用いる際には、これらを化学処理した後、有機シラン化合物などによる処理をしたものが好適に用いられる。

この化学処理の方法としては、たとえば酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などの方法によることができる。この酸処理の場合には、塩酸、硫酸などを用いる方法が好ましく、この酸処理によって、表面の不純物を取り除くとともに、粘土類の結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウムなどの陽イオンを溶出させることによって、その表面積を増大させることができる。また、アルカリ処理の場合には、水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水などを用いる方法が好ましく、これにより粘土類の結晶構造を好ましい形態に変化させることができる。そして、塩類処理においては、塩化マグネシウムや塩化アルミニウムなどが

用いられ、有機物処理では有機アルミニウムやシラン化合物、アンモニウム塩などを用いる方法が好ましい。これら塩類や有機物処理による場合、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離などを好ましい形態に変化させることができる。例えば、イオン交換性を利用して、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。この場合、原料に用いる粘土類は、そのまま化学処理に用いてもよいし、新たに水を添加して水を吸着させたものを用いてもよく、あるいは予め加熱脱水処理をしたものを用いてもよい。

このようにして化学処理をした粘土類は、有機シラン化合物などによる処理を行う。この処理に適した有機シラン化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、tert-ブチルジメチルシリルクロリド、tert-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリドなどのトリアルキルシリルクロリド類；ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ビスジフェネチルシリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリドなどのジアルキルシリルジクロリド類；メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、メシチルシリルトリクロリド、トリルシリルトリクロリド、フェネチルシリルトリクロリドなどのアルキルシリルトリクロリド類；および上記クロリドの部分进行他のハロゲン元素で置き換えたハライド類；ビス（トリメチルシリル）アミン、ビス（トリエチルシリル）アミン、ビス（トリイソプロピルシリル）アミン、ビス（ジメチルエチルシリル）アミン、ビス（ジエチルメチルシリル）アミン、ビス（ジメチルフェニルシリル）アミン、ビス（ジメチルトリルシリル）アミン、ビス（ジメチルメシチルシリル）アミン、N，N-ジメチルアミノトリメチルシラン、（ジエチルアミノ）トリメチルシラン、N-（ト

リメチルシリル) イミダゾールなどのシリルアミン類; パーアルキルポリシロキシポリオール の慣用名で称せられるポリシラノール類; トリス (トリメチルシロキシ) シラノールなどのシラノール類、N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド、ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド、N- (トリメチルシリル) アセトアミド、ビス (トリメチルシリル) 尿素、トリメチルシリルジフェニル尿素などのシリルアミド類; 1, 3-ジクロロテトラメチルジシロキサンなどの直鎖状シロキサン類; ペンタメチルシクロペンタンシロキサンなどの環状シロキサン類; ジメチルジフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、ジイソプロピルジフェニルシランなどのテトラアルキルシラン類; トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリイソプロピルシラン、トリセーブチルシラン、トリフェニルシラン、トリトリルシラン、トリメシチルシラン、メチルジフェニルシラン、ジナフチルメチルシラン、ビス (ジフェニル) メチルシランなどのトリアルキルシラン類が好適なものとして挙げられる。

これら有機シラン化合物の中でも、珪素原子と直接結合するアルキル基を少なくとも一つ有するものが好ましく、アルキルシリルハライド類、特にジアルキルシリルハライド類が好適に用いられる。そして、これら有機シラン化合物は、1種単独で用いてもよく、また、2種以上のものを適宜組み合わせて用いることもできる。

そして、これら有機シラン化合物によって、上記粘土類の処理をする際には、水の存在下に行うことにより効果的に有機シラン化合物による処理を行うことができる。この場合、この水は、粘土類の結晶構造 (特に積層構造) を崩し、有機シラン化合物と、粘土類との接触効率を高める作用をする。すなわち、この水が、粘土類の結晶の層間を拡大させ、積層内の結晶に、有機シラン化合物の拡散を促すのである。したがって、粘土類の有機シラン化合物による処理においては、水の存在が重要であり、水の量を増加させた方が好都合である。この水の添加量は、粘土類の原料成分の乾燥質量に対し1質量%以上、好ましくは10質量%以

上、さらに好ましくは100質量%以上である。この粘土類の原料成分の乾燥質量は、粘土類の原料成分をマッフル炉に入れて、30分間で150℃に昇温し、150℃で1時間保持した後に得られた乾燥粘土類の質量のことである。

ここで用いる水は、粘土類の原料に元々含まれているものをそのまま使用するのが操作上は簡便であるが、新たに水を添加する場合には、粘土類を水に懸濁させてもよく、水と有機溶媒の混合溶液に懸濁させてもよい。このような有機溶媒としては、アルコール、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。

また、これら粘土類の有機シラン化合物による接触処理は、大気中で行ってもよいが、アルゴンや窒素などの不活性気流中で行うのがより好ましい。そして、この処理に用いる有機シラン化合物の使用割合は、粘土類の1kgあたり、有機シラン化合物におけるケイ素原子のモル数が0.001~1.000、好ましくは、0.01~1.00となるようにすればよい。

前記(b-1)、(b-2)および(b-3)成分は、それぞれ一種単独あるいは二種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明において用いる触媒は、前記(A)成分の遷移金属化合物と(B)成分の助触媒を必須の構成成分とするが、これに(C)成分として、アルキル化剤を添加してなる触媒を用いてもよい。このアルキル化剤としては、有機アルミニウム化合物や有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物が用いられ、特に、有機アルミニウム化合物が好ましい。

この有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジn-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジn-ブチルアルミニウムクロリ

ド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジセチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド類；ジメチルアルミニウムメトキサイド、ジメチルアルミニウムエトキサイドなどのジアルキルアルミニウムアルコキサイド類；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライドなどが好適なものとして挙げられ、特に、トリアルキルアルミニウム類が好ましい。

また、有機マグネシウム化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ*n*-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウムなどが好適に用いられる。そして、有機亜鉛化合物としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ*n*-プロピルエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などが好適なものとして挙げられる。

前記(A)、(B)および(C)成分の配合割合は、(A)成分の遷移金属化合物に対して、(b-1)成分を用いる場合にはモル比で1:0.1~1:10000、好ましくは1:0.5~1:10000であり、(b-2)成分を用いる場合にはモル比で1:0.1~1:1000、好ましくは1:1~1:100である。また、(b-3)成分用いる場合には、(b-3)成分の単位重量(g)に対する(A)成分の添加量として、0.1~1000マイクロモル、好ましくは1~200マイクロモルであるとよい。さらに、(C)成分は、(A)成分の有機遷移金属化合物に対して、モル比において1:1~1:100000、好ましくは1:10~1:10000である。

次に、上記の各触媒成分を用いて触媒を調製する場合には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下に接触操作を行うことが望ましい。そして、これら各触媒成分は、予め、触媒調製槽において調製したものを使用してもよいし、 $\alpha$ -オレフィンや芳香族ビニル化合物などの共重合を行う重合反応器内において調製したものをそのまま共重合に使用してもよい。

次に、本発明の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造法においては、上記のようにして得られた重合触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合体、あるいは $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物に環状オレフィンおよび/またはジエンを加えた三元系、あるいは四元系の共重合体を製造する。

これら共重合体の製造に用いる $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテンなどが好適なものとして挙げられ、特に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-プロピルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレンなどのアルキルスチレン；p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレンなどのアルコキシスチレン；p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、

p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン；さらには、p-フェニルスチレン、トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼンなどが好適に用いられ、特に、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、トリメチルシリルスチレン、ジビニルベンゼンが好ましい。これら芳香族ビニル化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

そして、環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネンなどが好適なものとして挙げられ、特に、シクロペンテン、ノルボルネンが好ましい。

さらに、ジエンとしては、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエンなどが用いられ、特に、1,5-ヘキサジエンが好ましい。

そして、上記の $\alpha$ -オレフィンや芳香族ビニル化合物、環状オレフィン、ジエンは、いずれも1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

次に、これら $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を製造する際の重合方式としては、塊状重合や溶液重合を好適に採用することができる。溶液重合法による場合に用いる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素あるいは液化 $\alpha$ -オレフィンが用いられる。そして、重合温度は、特に制限はないが、通常、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲において行うことができる。また、重合時の圧力は、常圧 $\sim 20\text{MP}$

a、好ましくは常圧～10 MPaの範囲である。

また、これら $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物、あるいはさらに環状オレフィンやジエンとの共重合に際して、上記触媒とともに、(D)成分として連鎖移動剤を用いてもよい。このような連鎖移動剤としては、シラン、フェニルシラン、メチルシラン、エチルシラン、ブチルシラン、オクチルシラン、ジフェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジブチルシラン、ジオクチルシランなどのシラン類や水素が好適に用いられ、特に、水素が好ましい。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

このようにして得られる $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合体としては、例えば、エチレン-スチレン共重合体、プロピレン-スチレン共重合体、ブテン-1-スチレン共重合体などを得ることができる。これら $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の重合体鎖における $\alpha$ -オレフィンの残基に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物の残基に由来する構造単位との比率は、任意の比率の共重合体とすることができるが、芳香族ビニル化合物の残基に由来する構造単位の含有割合を0.1～50モル%以下としてあるものが、高い弾性回復性を示すことから実用性の高い共重合体を得ることができる。芳香族ビニル化合物の残基に由来する構造単位の含有割合が0.1未満であると共重合体の軟質樹脂としての特性が失われる。

また、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物および環状オレフィンまたはジエンを用いて得られる三元共重合体としては、例えば、エチレン-スチレン-ノルボルネン共重合体、エチレン-スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-スチレン-1,5-ヘキサジエン共重合体などを得ることができる。これら $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物-環状オレフィン共重合体や、 $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体などの重合体鎖における $\alpha$ -オレフィンの残基に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物の残基に由来する構造単位、および環状オレフィンまたはジエンの残基に由来する構造単位の比率は、任意の比率

とすることができるが、特に芳香族ビニル化合物の残基に由来する構造単位の含有割合を0.1～30モル%以下とし、かつ環状オレフィンまたはジエンの残基に由来する構造単位の含有割合を0.1～20モル%以下としてあるものが、高い弾性回復性を示すことから実用性の高い共重合体を得ることができる。芳香族ビニル化合物、環状オレフィンまたはジエンの残基に由来する構造単位の含有割合が0.1未満であると共重合体の軟質樹脂としての特性が失われる。

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 〔実施例1〕

内容積1.6リットルの触媒投入管付きオートクレーブに、トルエン180ミリリットルと、スチレン200ミリリットルおよび触媒の(C)成分であるトリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液1.0ミリリットルを、順次投入し、50℃に昇温した。

ついで、このオートクレーブに、エチレンをその分圧が0.3MPaとなるまで導入した。そして、触媒投入管より、触媒の(A)成分である(2,2'-イソプロピリデン)(1,1'-ジメチルシリレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの10.0マイクロモルをトルエン20ミリリットルに溶解させた溶液と、触媒の(B)成分であるメチルアルモキサンの10.0ミリモルとの混合物を投入した。

そして、エチレンとスチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンはその分圧を0.3MPaに維持できるように連続的に導入しながら、1時間にわたり共重合反応を行った。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。

反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン-スチレン共重合体92.0g(共重合活性=101kg/g·Zr/hr)を得た。

ここで得られた共重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ による測定結果よりこの共重合体中のスチレンの残基に由来する構造単位の含有割合は、5.5モル%であった。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ による測定結果より、この共重合体はエチレン-スチレン連鎖構造を有していることが確認された。

#### 〔実施例2〕

原料のエチレンとともに、(D)成分の連鎖移動剤として水素を0.03 MPaの分圧で導入した他は、実施例1と同様にした。

この結果、エチレン-スチレン共重合体104.3 g (共重合活性=114 kg/g · Zr/hr) が得られた。

#### 〔実施例3〕

実施例1において(B)成分の助触媒として用いたメチルアルモキサンに代えて、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウムの1モル濃度のトルエン溶液1.0ミリリットルを用いた他は、実施例1と同様にした。この結果、エチレン-スチレン共重合体41.7 g (共重合活性=46 kg/g · Zr/hr) が得られた。

ここで得られた共重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ による測定結果から、この共重合体中のスチレンの残基に由来する構造単位の含有割合は、8モル%であった。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ による測定結果より、この共重合体はエチレン-スチレン連鎖構造を有していることが確認された。

#### 〔実施例4〕

実施例2で用いた触媒の(A)成分に代えて、(1,2'-エチレン)(1',2'-エチレン)ビス(3-ノルマルブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを10.0マイクロモル用い、(D)成分の連鎖移動剤として水素を0.03 MPaの分圧で導入し、かつ重合時間を3分間とした他は、実施例2と同様にした。この結果、エチレン-スチレン共重合体23.6 g (共重合活性=517 kg/g · Zr/hr) が得られた。

ここで得られた共重合体は、 $^1\text{H}$ -NMRによる測定結果から、この共重合体中のスチレンの残基に由来する構造単位の含有割合は、1.5モル%であった。また、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定結果より、この共重合体はエチレン-スチレン連鎖構造を有していることが確認された。

#### 〔実施例5〕

実施例1で用いた触媒の(A)成分に代えて、(1, 2'-エチレン) (1', 2-エチレン) ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを10.0マイクロモル用いると共に、原料のエチレンをプロピレンに変更し、(D)成分の連鎖移動剤として水素を0.03MPaの分圧で導入し、重合時間を30分間とした他は、実施例1と同様にした。この結果、プロピレン-スチレン共重合体19.8g (共重合活性=145kg/g $\cdot$ Zr/hr) が得られた。

ここで得られた共重合体について、GPC-FT/IRにより測定した質量平均分子量は、ポリスチレン換算で、14,500であり、また、分子量分布は、1.8であった。

#### 〔実施例6〕

内容積1.6リットルの触媒投入管付きオートクレーブに、トルエン180ミリリットルと、スチレン200ミリリットル、モノマーとして1-オクテン20ミリリットル、および触媒の(C)成分であるトリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液1.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。

ついで、このオートクレーブに、エチレンをその分圧が0.3MPaとなるように導入した。そして、触媒投入管より、触媒の(A)成分である(2, 2'-イソプロピリデン) (1, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリドの10.0マイクロモルをトルエン20ミリリットルに溶解させた溶液と、触媒の(B)成分であるメチルアルモキサン10ミリモルを投入し

た。

そして、エチレンとスチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンはその分圧を0.3 MPaに維持できるように連続的に導入しながら、1時間にわたり共重合反応を行った。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。

反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、エチレン-スチレン-オクテン共重合体92.3 g（共重合活性=101 kg/g・Zr/hr）を得た。

ここで得られた共重合体は、<sup>1</sup>H-NMRによる測定結果から、この共重合体中のスチレンの残基に由来する構造単位の含有割合が4モル%であり、また、オクテンの残基に由来する構造単位の含有割合が12モル%であった。また、<sup>13</sup>C-NMRによる測定結果より、この共重合体は、エチレン-スチレン-エチレンの連鎖構造と、エチレン-オクテン-エチレンの連鎖構造が存在することが確認された。

#### 〔実施例7〕

内容積1.6リットルの触媒投入管付きオートクレーブに、トルエン180ミリリットルと、スチレン200ミリリットルおよび触媒の(C)成分であるトリイソブチルアルミニウムの1.0モル濃度のトルエン溶液1.0ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。

ついで、このオートクレーブに、(D)成分の連鎖移動剤として水素を0.05 MPaの分圧で、かつプロピレンをその分圧が0.5 MPaとなるように導入した。そして、触媒投入管より、触媒の(A)成分である(1,2'-エチレン)(1',2-エチレン)ビス(3-ノルマルブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの10.0マイクロモルをトルエン20ミリリットルに溶解させた溶液と、触媒の(B)成分であるメチルアルモキサンの10.0ミリモルをオートクレーブに投入した。

そして、プロピレンとスチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、プロピレンはその分圧が0.5 MPaを維持できるように連続的に導入しながら、5分間にわたり共重合反応を行った。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。

反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に60℃で4時間乾燥した。この結果、プロピレン-スチレン共重合体33.4 g (共重合活性=879 kg/g·Zr/hr)を得た。

ここで得られた共重合体について、GPC-FT/IRにより測定した質量平均分子量は、ポリスチレン換算で、16,800であり、また、分子量分布は、2.0であった。

#### 〔比較例1〕

実施例1で用いた触媒の(A)成分に代えて、公知の遷移金属化合物触媒成分であるビス(ジメチルシリレン)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを10.0マイクロモル用いた他は、実施例1と同様にした。この結果、エチレン-スチレン共重合体10.5 g (共重合活性=22 kg/g·Zr/hr)が得られた。

ここで得られた共重合体について、GPC-FT/IRにより測定した質量平均分子量は、ポリスチレン換算で16,400であり、また、分子量分布は、2.0であった。そして、<sup>1</sup>H-NMRによって測定した、この共重合体中のスチレンに由来する構造単位の含有割合は、38モル%であった。また、<sup>13</sup>C-NMRによる測定結果より、この共重合体は、エチレン-スチレン連鎖構造を有することが確認された。

#### 産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、 $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物、あるいはさらに環状オレフィンやジエンとの共重合活性が高く、助触媒のアルモキサンや硼素

化合物の使用量を低減でき、得られる共重合体中の残留触媒量が減少するので、高品質のオレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体を生産性よく製造することができる。

## 請求の範囲

1.  $\alpha$ -オレフィンと芳香族ビニル化合物を（A）遷移金属化合物成分と（B）助触媒成分からなる共重合触媒の存在下に共重合させる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法において、（A）成分の遷移金属化合物として、2つの架橋基を持つメタロセン骨格を有し、かつ該架橋基の少なくとも1つは架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である化学構造を有する遷移金属化合物を用いる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
2.  $\alpha$ -オレフィン、芳香族ビニル化合物、環状オレフィンおよび/またはジエンを（A）遷移金属化合物成分と（B）助触媒成分からなる共重合触媒の存在下に共重合させる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法において、（A）成分の遷移金属化合物として、2つの架橋基を持つメタロセン骨格を有し、かつ該架橋基の少なくとも1つは架橋骨格が炭素-炭素結合のみからなる架橋基である化学構造を有する遷移金属化合物を用いる $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
3. メタロセン骨格の2つの架橋基が、互いに異なる架橋基である請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
4. メタロセン骨格の2つの架橋基が、互いに異なる架橋基である請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
5. さらに、触媒成分として（C）アルキル化剤を添加してなる重合触媒を用いる請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
6. さらに、触媒成分として（C）アルキル化剤を添加してなる重合触媒を用いる請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。
7. さらに、連鎖移動剤の存在下に共重合させる請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィ

ン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

8. さらに、連鎖移動剤の存在下に共重合させる請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィン-芳香族ビニル化合物系共重合体の製造方法。

9. 芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィンスチレン系共重合体の製造方法。

10. 芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィンスチレン系共重合体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03160

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F 4/60, C08F 210/00, C08F 212/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70, C08F 210/00-210/18, C08F 212/00-212/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-302014, A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 25 November, 1997 (25.11.97), entire description (Family: none)	1-10
Y	EP, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD), 17 July, 1996 (17.07.96), Claims; page 19, lines 17 to 21; example & WO, 95/09172, A1 & US, 5854165, A & US, 6171994, B	1-10
Y	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED), 14 January, 1998 (14.01.98), Claims; page 17, lines 23 to 27; example & WO, 96/30380, A1	1, 2, 5-10
A	US, 5652315, A (Norihide Inoue et al.), 29 July, 1997 (29.07.97), entire description & EP, 572990, A2 & JP, 6-49132, A	1-10
A	US, 5883213, A (Toru Arai et al.), 16 May, 1999 (16.05.99),	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 June, 2001 (05.06.01)Date of mailing of the international search report  
19 June, 2001 (19.06.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>entire description  &amp; DE, 19711339, A1 &amp; JP, 9-309925, A  &amp; US, 6066709, A</p>	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>1</sup> , C08F 4/60, C08F 210/00, C08F 212/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>1</sup> , C08F 4/60-4/70, C08F 210/00-210/18, C08F 212/00-212/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-302014, A (電気化学工業株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-10
Y	EP, 721954, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 17. 7月. 1996 (17. 07. 96), 特許請求の範囲, 19頁17-21行, 実施例 &WO, 95/09172, A1 &US, 5854165, A &US, 6171994, B	1-10
Y	EP, 818458, A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 14. 1月. 1998 (14. 01. 98), 特許請求の範囲, 17頁23-27行, 実施例 &WO, 96/30380, A1	1, 2, 5-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05. 06. 01	19.06.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也	4 J 9640
	電話番号 03-3581-1101 内線 3493	

C (続き) ... 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5652315, A (Norihide Inoue et al.) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97), 明細書全体 &EP, 572990, A2 &JP, 6-49132, A	1-10
A	US, 5883213, A (Toru Arai et al.) 16. 5月. 1999 (16. 05. 99), 明細書全体 &DE, 19711339, A1 &JP, 9-309925, A &US, 6066709, A	1-10